

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-298912

(P2002-298912A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-96312(P2001-96312)

(22) 出願日 平成13年3月29日 (2001. 3. 29)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐々木 幸夫

神奈川県秦野市南矢名1130-72

(72) 発明者 竹原 雅裕

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池およびそれに用いる電解液

(57) 【要約】

【課題】 高温下でも充放電効率、保存特性に優れた非水系電解液二次電池の提供。

【解決手段】 L i、L i 合金又はL i を吸蔵・放出可能な材料を含む負極と、L i を吸蔵・放出可能な材料を含む正極と、非水溶媒にL i 塩を溶解してなる電解液とから少なくとも構成され、前記非水溶媒中にラクトン環を構成する炭素原子に結合した水素原子が1以上フッ素原子に置換されたラクトン化合物を、電解液重量の0.01～10重量%含有する非水系電解液二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから少なくとも構成される非水系電解液二次電池において、前記非水溶媒中にラクトン環を構成する炭素原子に結合した水素原子が1つ以上フッ素原子に置換されたラクトン化合物を、非水系電解液二次電池に含まれる電解液重量の0.01～10重量%含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項2】 ラクトン環を構成する炭素原子に結合した水素原子が1つ以上フッ素原子に置換されたラクトン化合物が、 α -フルオロ- γ -ブチロラクトン及び β - α -フルオロ- γ -ブチロラクトンからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 非水溶媒が総炭素数3～9のラクトン化合物、環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状エーテル及び鎖状カルボン酸エステルから選ばれる1種以上を前記非水溶媒全量の70容量%以上であり、かつ前記非水溶媒全量の20容量%以上が総炭素数3～9のラクトン化合物及び総炭素数3～9の環状カーボネートからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の二次電池。

【請求項4】 リチウム塩が LiPF_6 、 LiBF_4 から選ばれる無機リチウム塩及び LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ からなる群から選ばれる有機リチウム塩の1種以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の二次電池。

【請求項5】 負極を構成するリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料が、X線回折における格子面(002)面のd値が0.335～0.34nmの炭素質物を含有するものであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の二次電池。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の非水系電解液二次電池に用いる電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水系電解液二次電池およびそれに用いる電解液に関する。詳しくは、本発明は、特定の非水系電解液を使用することにより、充放電効率を向上させ、高温下でも充放電効率、保持特性の優れた非水系電解液二次電池を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年の電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池の開

発が以前にもまして望まれており、また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善も要望されている。現在、正極には、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 等の金属酸化物塩が、負極には、金属リチウム、他、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素質材料や、Sn、Si等の金属酸化物材料といったリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な化合物を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。

【0003】 しかしながら、これらリチウム二次電池においては、正極および/または負極上において電極表面での電解液の溶媒の分解が大小の差違は有れ起こることが知られており、このことが充放電効率や保持特性の低下の原因となっている。黒鉛系の種々の電極材を単独で、或いは、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な他の負極材と混合して負極とした非水系電解液二次電池を例にとると、リチウム一次電池で一般に好んで使用されるプロピレンカーボネートを主溶媒とする電解液を用いた場合、黒鉛電極表面で溶媒の分解反応が激しく進行して黒鉛電極へのスムーズなリチウムの吸蔵及び放出が不可能になる。一方、エチレンカーボネートはこのような分解が少ないことから、非水系電解液二次電池の電解液の主溶媒として多用されている。しかしながら、エチレンカーボネートを主溶媒としても、充放電過程において電極表面で電解液が少量ずつ分解を起こすために充放電効率の低下の低下等が起こる問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、非水系電解液二次電池の電解液の分解を最小限に抑えて、充放電効率が高く、高温下でも保存特性の優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池を提供することを目的とする。本発明においては、正極および/または負極上にリチウムイオン透過性で安定性のよい保護膜が生成されていると推定される。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、非水系電解液二次電池の電解液として、ラクトン環を構成する炭素原子に結合した水素原子が一つ以上フッ素原子置換されたラクトン化合物を特定量の範囲で含有する電解液を使用することにより、初期の充電時から正極および/または負極表面にリチウムイオン透過性で安定性のよい被膜が効率よく生成し、過度の電解液の分解を抑制する為に、充放電効率、保存特性を向上させることを見だし本発明を完成させるに至った。

【0006】 すなわち本発明は、金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから少なくとも構成される非水系電解液二次電池において、前記非水溶媒中にラクトン環を構成

する炭素原子に結合した水素原子が1つ以上フッ素原子に置換されたラクトン化合物を、非水系電解液二次電池に含まれる電解液重量の0.01～10重量%含有することを特徴とする非水系電解液二次電池、及びそれに用いる電解液を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に使用できる非水溶媒としては、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、ラクトン化合物（環状エステル）類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、含硫黄有機溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、二種類以上混合して用いても良い。これらの中で好ましくは、総炭素数がそれぞれ3～9の環状カーボネート、ラクトン化合物、鎖状カーボネート、炭酸エステル、鎖状エーテル類である。総炭素数がそれぞれ3～9である環状カーボネート、ラクトン化合物、鎖状カーボネート、炭酸エステル、鎖状エーテル類の具体例としては、以下のようなのが挙げられる。

【0008】1) 総炭素数が3～9の環状カーボネート：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、ピニルエチレンカーボネート等が挙げられる。この中で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートがより好ましい。

2) 総炭素数が3～9のラクトン化合物： γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等を挙げることができ、これらの中で、 γ -ブチロラクトンがより好ましい。

【0009】3) 総炭素数が3～9の鎖状カーボネート：ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、n-プロピルイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルカーボネート、n-ブチルイソブチルカーボネート、n-ブチル-t-ブチルカーボネート、イソブチル-t-ブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、t-ブチルメチルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、t-ブチルエチルカーボネート、n-ブチル-n-プロピルカーボネート、イソブチル-n-プロピルカーボネート、t-ブチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルイソプロピルカーボネート、イソブチルイソプロピルカーボネート、t-ブチルイソプロピルカーボネート等を挙げることができる。これらの中で、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。

【0010】4) 総炭素数3～9の炭酸エステル：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸-イソ

プロピル、酢酸-t-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-t-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-プロピル、プロピオン酸-イソプロピル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸-イソブチル、プロピオン酸-t-ブチルを挙げることができる。これらの中で、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルがさらに好ましい。

【0011】5) 総炭素数3～6の鎖状エーテル：ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、エトキシメトキシエタン等を挙げることができる。これらの中で、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンがより好ましい。本発明においては、非水系電解液二次電池に含まれる電解液中の非水溶媒が、総炭素数3～9のラクトン化合物、環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状エーテル及び鎖状カルボン酸エステルから選ばれる1種以上を前記非水溶媒全量の70容量%以上であり、かつ前記非水溶媒全量の20容量%以上が総炭素数3～9のラクトン化合物及び総炭素数3～9の環状カーボネートからなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。

【0012】本発明で使用される電解液の溶質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩については、溶質として使用し得るものであれば特に限定はされない。その具体例として例えば、

1) 無機リチウム塩： LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlF_4 等の無機フッ化物塩、 LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiIO_4 、等の過ハロゲン酸塩
2) 有機リチウム塩： LiCF_3SO_3 等の有機スルホン酸塩、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルキルスルホン酸イミド塩、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルキルスルホン酸メチド塩、 $\text{LiPF}(\text{CF}_3)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{n-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiB}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{n-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{n-C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiB}(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ 等の一部のフッ素をパーフルオロアルキル基で置換した無機フッ化物塩フルオロホスフェート、パーフルオロアルキルの含フッ素有機リチ

ウム塩が挙げられる。これらの中、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ がより好ましい。

【0013】なおこれらの溶質は2種類以上混合して用いても良い。電解液中の溶質のリチウム塩モル濃度は、0.5～3モル/リットルであることが望ましい。濃度が低すぎると、絶対的な濃度不足により電解液の電気伝導率が不十分であり、濃度が濃すぎると、粘度上昇の為に電気伝導率が低下し、また低温での析出が起こりやすくなる為、電池の性能が低下し好ましくない。

【0014】本発明に用いられる電解液の非水溶媒には、ラクトン環を構成する炭素原子に結合した水素原子が一つ以上フッ素原子置換されたラクトン化合物を含有する事を特徴とするものであり、本発明の所期の効果を過度に阻害しない範囲で置換基を有していてもよい。具体的には、 α -フルオロ- γ -ブチロラクトン、 β -フルオロ- γ -ブチロラクトン、 γ -フルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - α -ジフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - β -ジフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - γ -ジフルオロ- γ -ブチロラクトン、 β - β -ジフルオロ- γ -ブチロラクトン、 β - γ -ジフルオロ- γ -ブチロラクトン、 γ - γ -ジフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - α - β -トリフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - β - β -トリフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - α - γ -トリフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - β - γ -トリフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - γ - γ -トリフルオロ- γ -ブチロラクトン、 β - β - γ -トリフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - α - β - β -テトラフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - α - β - γ -テトラフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - α - γ - γ -テトラフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - β - β - γ -テトラフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - β - γ - γ -テトラフルオロ- γ -ブチロラクトン、 β - β - γ - γ -テトラフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - α - β - γ -ペンタフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - α - β - β - γ -ペンタフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - α - β - γ - γ -ペンタフルオロ- γ -ブチロラクトン、 α - β - β - γ - γ -ペンタフルオロ- γ -ブチロラクトン、ヘキサフルオロ- γ -ブチロラクトン、

【0015】 α -フルオロ- δ -バレロラクトン、 β -フルオロ- δ -バレロラクトン、 γ -フルオロ- δ -バレロラクトン、 δ -フルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α -ジフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - β -ジフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - γ -ジフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - δ -ジフルオロ- δ -バレロラクトン、 β - β -ジフルオロ- δ -バレロラクトン、 β - δ -ジフルオロ- δ -バレロラクトン、 γ - γ -ジフルオロ-

δ -バレロラクトン、 γ - δ -ジフルオロ- δ -バレロラクトン、 δ - δ -ジフルオロ- δ -バレロラクトン、
【0016】 α - α - β -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - β - β -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α - γ -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - β - γ -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - γ - γ -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - β - δ -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - γ - δ -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - δ - δ -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 β - β - γ -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 β - β - δ -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 β - γ - γ -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 β - γ - δ -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 β - δ - δ -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 γ - γ - δ -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、 γ - δ - δ -トリフルオロ- δ -バレロラクトン、

【0017】 α - α - β - β -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α - β - γ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α - β - δ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α - γ - γ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α - γ - δ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α - δ - δ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - β - β - γ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - β - β - δ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - β - γ - γ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - β - γ - δ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - β - δ - δ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 β - β - γ - γ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 β - β - γ - δ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 β - β - δ - δ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、 γ - γ - δ - δ -テトラフルオロ- δ -バレロラクトン、

【0018】 α - α - β - β - γ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α - β - β - δ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α - β - γ - γ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α - β - γ - δ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α - β - δ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α - γ - γ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α - γ - δ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - β - β - γ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - β - β - δ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - β - γ - γ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - β - γ - δ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、 β - β - γ - γ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、 β - β - γ - δ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、 β - γ - γ - δ -ペンタフルオロ- δ -バレロラクトン、

【0019】 α - α - β - β - γ - γ -ヘキサフルオロ- δ -バレロラクトン、 α - α - β - β - γ - δ -ヘキサフルオロ-

【0026】これらの負極材料は２種類以上混合して用いても良い。これらの負極材料を用いて負極を製造する方法は特に限定されない。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができるし、また、該負極材料をそ

のままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

【0027】電極の製造に結着剤を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。

【0028】電極の製造に増粘剤を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン等が挙げられる。

【0029】電極の製造に導電材を用いる場合には、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素材料が挙げられる。負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

【0030】本発明の電池を構成する正極の材料としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料等のリチウムを吸蔵及び放出可能な材料を使用することができる。正極の製造方法については、特に限定されず、上記の負極の製造方法に準じて製造することができる。また、その形状については、正極材料に必要な応じて結着剤、導電材、溶媒等を加えて混合後、集電体の基板に塗布してシート電極としたり、プレス成形を施してペレット電極とすることができる。

【0031】正極用集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属またはその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウムまたはその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。本発明の電池に使用するセパレーターの材質や形状については、特に限定されない。但し、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シートまたは不織布等を用いるのが好ましい。

【0032】負極、正極及び非水系電解液を少なくとも有する本発明の電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。また、電池の形状については特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、

ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

【0033】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1）電解液については、乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行ったホウフッ化リチウム（ LiBF_4 ）を溶質として用い、非水溶媒として γ -ブチロラクトンを使用し、 α -フルオロ γ -ブチロラクトンを電解液重量に基づいて5重量%の割合で溶解し、また LiBF_4 を1モル/リットルの割合で溶解して調製し、後記の方法にてコイン型セルを作製し、初期充放電効率、保存特性に関し、評価を行なった。結果を表1に示す。

【0034】（実施例2） α -フルオロ γ -ブチロラクトンに代えて、 β -フルオロ γ -ブチロラクトンを5重量%の割合で溶解したこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

（実施例3） α -フルオロ γ -ブチロラクトンに代えて、 α -フルオロ γ -ブチロラクトンと β -フルオロ γ -ブチロラクトンの1:1の混合物を5重量%の割合で溶解したこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0035】（実施例4） α -フルオロ γ -ブチロラクトンに代えて、 α -フルオロ γ -バレロラクトンを5重量%の割合で溶解したこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

（実施例5） α -フルオロ γ -ブチロラクトンに代えて、 α -フルオロ δ -バレロラクトンを5重量%の割合で溶解したこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0036】（実施例6）非水溶媒としてプロピレンカーボネートを使用し、 α -フルオロ γ -ブチロラクトンを5重量%の割合で溶解し、更に LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液としたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0037】（実施例7）非水溶媒としてプロピレンカーボネートを使用し、 β -フルオロ γ -ブチロラクトンを5重量%の割合で溶解し、更に LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液としたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0038】（実施例8）非水溶媒としてプロピレンカーボネートを使用し、 α -フルオロ γ -ブチロラクトン及び β -フルオロ γ -ブチロラクトンの1:1の混合物を5重量%の割合で溶解し、更に LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液としたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0039】（実施例9）非水溶媒としてプロピレンカーボネートを使用し、 α -フルオロ γ -ブチロラクト

ンを5重量%の割合で溶解し、更にLiPF₆を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液としたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0040】（実施例10）非水溶媒としてプロピレンカーボネートを使用し、 α -フルオロ- δ -バレロラクトンを5重量%の割合で溶解し、更にLiPF₆を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液としたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0041】（比較例1）非水溶媒としての γ -ブチロラクトンに他のものは加えずに、LiBF₄を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

（比較例2）非水溶媒としてプロピレンカーボネートを使用し、これにLiPF₆を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

【0042】（正極の作製）正極活物質としてLiCoO₂ 85重量%にカーボンブラック6重量%、ポリフッ化ビニリデンKF-1000（呉羽化学社製、商品名）9重量%を加え混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ20 μ mのアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて正極とした。

【0043】（負極の作成）X線回折における格子面（002）面のd値が0.336nm、晶子サイズ（Lc）が、100nm以上（264nm）、灰分が0.04重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が17 μ m、BET法比表面積が8.9m²/g、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において1580～1620cm⁻¹の範囲のピークP_A（ピーク強度I_A）及び1350～1370cm⁻¹の範囲のピークP_B（ピーク強度I_B）の強度比R=I_B/I_Aが0.15、1580～1620cm⁻¹の範囲のピークの半値幅が22.2cm⁻¹である人造黒鉛粉末KS-44（ティムカル社製、商品名）94重量%に蒸留水で分散させたスチレン-ブタジエンゴム（SBR）を固形分で6重量%となるように加えディスパーザーで混合し、スラリー状としたものを負極集電体である厚さ18 μ mの銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて電極を作製し負極として用いた。

【0044】（コイン型セルの作製）上記の正極、負極、電解液を用いて、正極導電体を兼ねるステンレス鋼

製の缶体に正極を收容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレーターを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型セルを作製した。

【0045】（コイン型セルの評価）25℃において、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vで0.5mA定電流で充放電試験を行い、2サイクル目の放電容量を2サイクル目の充電容量で割った値を2サイクル目充放電効率と定義した。また、4サイクル後に同一条件にて充電したのち充電状態で85℃で72時間保存した後、放電させ、次いで5サイクル目の充電及び放電を行なった。この5サイクル目の放電容量を5サイクル目の充電容量で割った値を保存特性と定義した。

【0046】

【発明の効果】非水溶媒中に、ラクトン環を構成する炭素原子に結合した水素原子が一つ以上フッ素原子置換されたラクトン化合物を特定量配合した電解液を使用することにより、充放電効率、保存特性が向上した非水系電解液二次電池を提供することができる。

【0047】

【表1】

表1

	2サイクル目 充放電効率/%	85℃72時間放置後 保存特性/%
実施例1	99.2	76.1
実施例2	99.1	76.0
実施例3	99.6	76.3
実施例4	99.2	76.2
実施例5	99.4	76.1
実施例6	99.2	80.3
実施例7	99.2	80.2
実施例8	99.5	80.5
実施例9	99.1	79.9
実施例10	99.4	80.0
比較例1	95.7	65.2
比較例2	動作せず	動作せず

フロントページの続き

(72)発明者 藤井 隆

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL06 AM03
AM04 AM05 AM07 HJ13
5H050 AA07 AA09 BA17 CA08 CB07
HA01 HA10 HA13